

CARBON FIBER PRECURSOR FIBER BUNDLE**Publication number:** JP2002013022 (A)**Publication date:** 2002-01-18**Inventor(s):** IKEDA KATSUHIKO; HOSHINO MASAKAZU; YAMAMOTO TAKATOMI**Applicant(s):** MITSUBISHI RAYON CO**Classification:****- international:** *D01F6/18; D01F6/18*; (IPC1-7): D01F6/18**- European:****Application number:** JP20000190150 20000623**Priority number(s):** JP20000190150 20000623**Abstract of JP 2002013022 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a carbon fiber precursor fiber bundle capable of providing carbon fibers improved in bulkiness and excellent in resin impregnating and opening properties and covering properties when formed into a cloth. **SOLUTION:** This carbon fiber precursor fiber bundle comprises plural single filaments of an acrylonitrile-based polymer and has ≥ 40 and < 60 wt.% liquid content ratio HW calculated by the following method. (the method for calculating the liquid content ratio) for calculating the liquid content ratio HW from the absolute dry weight W0 in a state of the fiber bundle freed from a process oil and absolutely dried and the fiber bundle weight WT after dipping the fiber bundle in a tensionless state in distilled water at 20 deg.C for ≥ 1 h and then pressing and dehydrating the fiber bundle under 200 kPa pressure by using the following equation $HW (wt. \%) = (WT - W0) / W0 \times 100$.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-13022

(P2002-13022A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

D 0 1 F 6/18

D 0 1 F 6/18

E 4 L 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-190150 (P2000-190150)

(22) 出願日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 池田 勝彦

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 星野 正和

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素繊維前駆体繊維束

(57) 【要約】

【課題】 バルキー性が向上し、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性に優れた炭素繊維束を得ることができる炭素繊維前駆体繊維束を提供する。

【解決手段】 複数のアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる炭素繊維前駆体繊維束であって、下記の方法によって算出された含液率HWが、40重量%以上60重量%未満である炭素繊維前駆体繊維束。(含液率算出方法) 工程油剤を落とし、かつ絶乾された状態の繊維束の絶乾重量W0と、この繊維束を20℃の蒸留水中に無張力状態で1時間以上浸漬し、ついで200kPaの圧力下で圧搾脱水した後の繊維束重量WTとから、次式を用いて含液率HWを算出した。

$$HW(\text{重量}\%) = (WT - W0) / W0 \times 100$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる炭素繊維前駆体繊維束であって、下記の方法によって算出された含液率HWが、40重量%以上60重量%未満であることを特徴とする炭素繊維前駆体繊維束。

（含液率算出方法）工程油剤を落とし、かつ絶乾された状態の繊維束の絶乾質量W0と、この繊維束を20℃の蒸留水中に無張力状態で1時間以上浸漬し、ついで200kPaの圧力下で圧搾脱水した後の繊維束質量WTとから、次式を用いて含液率HWを算出する。

$$HW（重量\%）=（WT-W0）/W0\times 100$$

【請求項2】 繊維束中の単繊維の表面の中心線平均粗さ（Ra）が、0.01μm以上であることを特徴とする請求項1記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項3】 繊維束中の単繊維の表面の最大高さ（Ry）が、0.1μm以上であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項4】 繊維束中の単繊維の表面に長手方向に延びる複数の皺を有し、隣り合う局部山頂の間隔（S）が、0.2μm以上1.0μm以下であることを特徴とする請求項1ないし3いずれか一項に記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項5】 繊維束の水分率が、15重量%以下であることを特徴とする請求項1ないし4いずれか一項に記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項6】 繊維束を構成する単繊維の数が、12000本以下であることを特徴とする請求項1ないし5いずれか一項に記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項7】 繊維束の交絡度が、5ヶ/m～20ヶ/mの範囲であることを特徴とする請求項1ないし6いずれか一項に記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、繊維強化複合材料の強化材として使用される炭素繊維束の製造に適したアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる炭素繊維前駆体繊維束に関する。

【0002】

【従来の技術】繊維強化複合材料には、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維等が使用されている。中でも、炭素繊維は、比強度、比弾性率、耐熱性、耐薬品性等に優れ、航空機用途、ゴルフシャフト、釣り竿等のスポーツ用途、一般産業用途の繊維強化複合材料の強化材として使用されている。このような繊維強化複合材料は、例えば、以下のようにして製造される。

【0003】まず、複数のポリアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる前駆体繊維束を、焼成工程（耐炭化工程）にて空気などの酸化性気体中、200～300℃の温度で焼成して耐炭繊維束を得る。次いで、炭素化工

程にて、不活性雰囲気中、300～2000℃の温度で耐炭繊維束を炭素化して炭素繊維束を得る。そして、この炭素繊維束を、必要に応じて織物（クロス）等に加工した後、これに合成樹脂を含浸させ、所定形状に成形することにより繊維強化複合材料を得る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】繊維強化複合材料の強化材として使用される炭素繊維束には、合成樹脂が含浸しやすい性質（樹脂含浸性）が要求される。また、このような炭素繊維束からなるクロスは、合成樹脂の含浸の際に樹脂のボイドが発生しないように、できるだけ目開きの少ないクロスとする必要があり、製織中または製織後に何らかの開織処理が施される。そのため、炭素繊維束には、開織しやすい性質（開織性）が要求される。また、炭素繊維のクロスには、機能の他にも外観風合いの良さが求められることから、カバーリング性が必要とされている。

【0005】このような樹脂含浸性、開織性およびクロスにした際のカバーリング性を同時に満足するには、炭素繊維束には高高さ（バルキー性）が必要とされる。そして、樹脂含浸性、開織性およびカバーリング性のさらなる向上を目的として、炭素繊維束のバルキー性のさらなる向上が求められていた。

【0006】よって、本発明の目的は、バルキー性が向上し、樹脂含浸性、開織性およびクロスにした際のカバーリング性に優れた炭素繊維束を得ることができる炭素繊維前駆体繊維束を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、複数のアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる炭素繊維前駆体繊維束であって、後述の方法によって算出された含液率HWが、40重量%以上60重量%未満であることを特徴とする。

【0008】また、繊維束中の単繊維の表面の中心線平均粗さ（Ra）は、0.01μm以上であることが望ましい。また、繊維束中の単繊維の表面の最大高さ（Ry）は、0.1μm以上であることが望ましい。また、繊維束中の単繊維の表面に長手方向に沿った複数の皺を有し、隣り合う局部山頂の間隔（S）が、0.2μm以上1.0μm以下であることが望ましい。

【0009】また、繊維束の水分率は、15重量%以下であることが望ましい。また、繊維束を構成する単繊維の数は、12000本以下であることが望ましい。また、繊維束の交絡度は、5ヶ/m～20ヶ/mの範囲であることが望ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、複数のアクリロニトリル系重合体の単繊維を束ねたトウである。アクリロニトリル系重合体としては、アクリロニトリル単位を95

重量%以上含有する重合体が、該炭素繊維前駆体繊維束を焼成して得られる炭素繊維束の強度発現性の面で好ましい。アクリロニトリル系重合体は、アクリロニトリルと、必要に応じてこれと共重合しうる単体とを、水溶液中におけるレドックス重合、不均一系における懸濁重合、分散剤を使用した乳化重合などによって、重合させて得ることができる。

【0011】アクリロニトリルと共重合しうる単体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類；（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸等の酸類およびそれらの塩類；マレイン酸イミド、フェニルマレイミド、（メタ）アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル；スチレンスルホン酸ソーダ、アリルスルホン酸ソーダ、 β -スチレンスルホン酸ソーダ、メタアリルスルホン酸ソーダ等のスルホン基を含む重合性不飽和単体；2-ビニルピリジン、2-

メチル-5-ビニルピリジン等のピリジン基を含む重合性不飽和単体等が挙げられる。

【0012】本発明の炭素繊維前駆体繊維束の含液率は、40重量%以上60重量%未満であり、好ましくは、42重量%以上55重量%未満であり、より好ましくは44重量%以上53重量%未満である。含液率がこの範囲内にあれば、得られる炭素繊維束のバルキー性の向上と前駆体繊維の焼成工程通過性とを同時に満足することができる。含液率が40重量%未満では、得られる炭素繊維束のバルキー性が不十分となり、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性が悪くなる。含液率が60重量%以上では、繊維束の集束性が低下し焼成工程での工程通過性が悪化する。

【0013】ここで、炭素繊維前駆体繊維束の含液率は、以下のようにして算出される。まず、炭素繊維前駆体繊維束に付着している工程油剤を、100℃の沸水、もしくは室温下でメチルエチルケトン（MEK）で十分に洗い落とし、これを乾燥機を用いて105℃で2時間乾燥させて、絶乾された状態の繊維束とする。この時の繊維束の絶乾質量W0を計測する。ここで、工程油剤とは、炭素繊維前駆体繊維束を製造する際に使用される油剤であり、工程油剤としては、シリコン系油剤、芳香族エステル系油剤、ポリエーテル系油剤等が挙げられる。

【0014】ついで、この繊維束を20℃の蒸留水中に無張力状態で1時間以上浸漬して、繊維束に水を含ませる。この含水状態の繊維束を、ニップロー装置を用いて、200kPa圧力下で引き取り速度10m/minで圧搾脱水する。圧搾脱水した後の繊維束質量WTを計測する。繊維束の絶乾質量W0と圧搾脱水した後の繊維束質量WTとから、次式を用いて炭素繊維前駆体繊維束

の含液率HWを算出する。

$$HW(\text{重量}\%) = (WT - W0) / W0 \times 100$$

【0015】本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、その単繊維表面に繊維束の長手方向に延びる複数の皺を有していることが好ましい。このような皺の存在により、本発明の炭素繊維前駆体繊維束から得られる炭素繊維束は、良好なバルキー性を有するようになる。このような皺の深さは、以下の中心線平均粗さ（Ra）および最大高さ（Ry）によって規定される。

10 【0016】本発明の炭素繊維前駆体繊維束の単繊維表面の中心線平均粗さ（Ra）は、好ましくは0.01μm以上であり、より好ましくは0.02~0.5μmであり、さらに好ましくは0.03~0.1μmである。中心線平均粗さ（Ra）が0.01μm未満では、得られる炭素繊維束のバルキー性が不十分となり、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性が悪くなる。一方、中心線平均粗さ（Ra）が大きくなりすぎると、前駆体繊維束の表面積が増加して静電気が発生し易くなり、前駆体繊維束の集束性を低下させ、焼成工程において前駆体繊維束がばらけやすくなり、焼成工程通過性が悪くなるおそれがある。また、得られる炭素繊維束のストランド強度が低下する傾向にある。

【0017】ここで、中心線平均粗さ（Ra）とは、図1に示すように、粗さ曲線からその中心線mの方向に基準長さLだけ抜き取り、この抜き取り部分の中心線mから測定曲線までの偏差の絶対値を合計し、平均した値である。中心線平均粗さ（Ra）は、レーザー顕微鏡を用いることによって測定される。

30 【0018】本発明の炭素繊維前駆体繊維束の表面の最大高さ（Ry）は、好ましくは0.1μm以上であり、より好ましくは0.15~0.4μmであり、さらに好ましくは0.2~0.35μmである。最大高さ（Ry）が0.1μm未満では、得られる炭素繊維束のバルキー性が不十分となり、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性が悪くなる。一方、最大高さ（Ry）が大きくなりすぎると、前駆体繊維束の表面積が増加して静電気が発生し易くなり、前駆体繊維束の集束性を低下させ、焼成工程において前駆体繊維束がばらけやすくなり、焼成工程通過性が悪くなるおそれがある。また、得られる炭素繊維束のストランド強度が低下する傾向にある。

【0019】ここで、最大高さ（Ry）とは、図2に示すように、粗さ曲線からその中心線mの方向に基準長さLだけ抜き取り、この抜き取り部分の山頂線および谷底線と中心線mとの間隔の合計値である。最大高さ（Ry）は、レーザー顕微鏡を用いることによって測定される。

【0020】また、これら皺の間隔を規定するパラメータである、局部山頂の間隔（S）は、好ましくは0.2~1.0μmであり、より好ましくは0.3~0.8μmであり、さらに好ましくは0.4~0.7μmであ

る。局部山頂の間隔(S)が0.2μm未満では、得られる炭素繊維束のバルキー性が不十分となり、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性が悪くなる。一方、局部山頂の間隔(S)が1.0μmを超えると、前駆体繊維束の表面積が増加して静電気が発生し易くなり、前駆体繊維束の集束性を低下させ、焼成工程において前駆体繊維束がばらけやすくなり、焼成工程通過性が悪くなるおそれがある。また、得られる炭素繊維束のストランド強度が低下する傾向にある。

【0021】ここで、局部山頂の間隔(S)とは、図3に示すように、粗さ曲線からその中心線mの方向に基準長さsだけ抜き取り、この抜き取り部分の隣り合う局部山頂間の間隔S₁、S₂、S₃、・・・の平均値Sである。局部山頂の間隔(S)は、レーザー顕微鏡を用いることによって測定される。

【0022】また、本発明の炭素繊維前駆体繊維束の水分率は、好ましくは15重量%以下であり、より好ましくは、10重量%以下であり、さらに好ましくは、3～5重量%である。水分率が15重量%を超えると、前駆体繊維束にエアを吹き付け交絡を施した際に、単繊維が交絡しにくくなり、その結果、前駆体繊維束がばらけやすくなって焼成工程通過性が悪くなる。

【0023】ここで、水分率は、ウェット状態にある繊維束の重量wと、これを105℃×2時間の熱風乾燥機で乾燥した後の重量w₀とにより、水分率(重量%) = $(w - w_0) \times 100 / w_0$ によって求めた数値である。

【0024】また、本発明の炭素繊維前駆体繊維束を構成するアクリロニトリル系重合体の単繊維の数は、好ましくは、12000本以下であり、より好ましくは6000本以下であり、さらに好ましくは3000本以下である。単繊維の数が12000本を超えると、トウハンドリングおよびトウポリュウムが増加し、乾燥負荷が増大することから、紡糸速度を上げることができなくなる。また、均一な交絡を与える事が困難となり、その結果焼成工程での通過性が悪化する。

【0025】また、本発明の炭素繊維前駆体繊維束の交絡度は、好ましくは5～20ヶ/mの範囲であり、より好ましくは10～14ヶ/mの範囲である。交絡度が5ヶ/m未満では、前駆体繊維束がばらけやすくなり、焼成工程通過性が悪くなる。交絡度が20ヶ/mを超えると、得られる炭素繊維束のバルキー性が不十分となり、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性が悪くなる。

【0026】ここで、炭素繊維前駆体繊維束の交絡度とは、繊維束中の1本の単繊維が隣接する他の単繊維と1mの間に何回交絡しているかを示すパラメータである。交絡度は、フックドロップ法により測定される。

【0027】次に、本発明の炭素繊維前駆体繊維束の製造方法について説明する。本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、例えば、以下のようにして製造することができ

る。まず、アクリロニトリル系重合体の有機溶剤溶液からなる紡糸原液を、紡糸口金を通して、有機溶剤の濃度50～70重量%、温度30～50℃の有機溶剤水溶液からなる第1凝固浴中に吐出させて凝固糸するとともに、該第1凝固浴中からこの凝固糸を、紡糸原液の吐出線速度の0.8倍以下の引取り速度で引き取る。ついで、この凝固糸を、有機溶剤の濃度50～70重量%、温度30～50℃の有機溶剤水溶液からなる第2凝固浴中にて1.2～2.5倍に延伸する。

【0028】続いて、第2凝固浴中での延伸を終えた膨潤状態にある繊維束に対して3倍以上の湿熱延伸を行う。ついで、この繊維束に対して工程油剤の添油処理を行った後、この繊維束を乾燥し、さらにスチーム延伸機で2～4倍に延伸する。この繊維束に対して、タッチロールで水分率の調整を行い、続いて、この糸にエアを吹き付けて交絡を施し、炭素繊維前駆体繊維束を得る。

【0029】紡糸原液に使用するアクリロニトリル系重合体に対する有機溶剤としては、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。中でも、ジメチルアセトアミドは、溶剤の加水分解による性状の悪化が少なく、良好な紡糸性を与えるので、好適に用いられる。

【0030】ここで、第1凝固浴と第2凝固浴の有機溶剤の濃度を同じにする、第1凝固浴と第2凝固浴の温度を同じにする、さらには紡糸原液の有機溶剤と第1凝固浴に用いる有機溶剤と第2凝固浴に用いる有機溶剤とを同じものにする等の手段を採ることにより、第1凝固浴および第2凝固浴の調製が容易となり、しかも溶剤回収上でのメリットも生ずる。

【0031】紡糸原液を押し出すための紡糸口金には、アクリロニトリル系重合体の単繊維の一般的な太さである、1.0デニール(1.1dTex)程度のアクリロニトリル系重合体の単繊維を製造する際の孔径、すなわち15～100μmの孔径のノズル孔を有する紡糸口金を使用できる。「凝固糸の引取り速度/ノズルからの紡糸原液の吐出線速度」は、0.8倍以下とされることにより、良好な紡糸性を維持することができる。

【0032】このような炭素繊維前駆体繊維束の製造方法においては、第1凝固浴から引き上げた凝固糸は、該凝固糸が含有する液体中の有機溶剤の濃度が、該第1凝固浴における有機溶剤の濃度を越えているので、凝固糸の表面だけが凝固した半凝固状態にある凝固糸になり、次工程の第2凝固浴中での延伸性が良好な凝固糸になる。

【0033】また、第1凝固浴から引き出した凝固液を含んだままの膨潤状態にある凝固糸は、空気中で延伸することも可能であるが、この凝固糸を上記方法のように第2凝固浴中で延伸する手段を採ることにより、凝固糸の凝固を促進させることができ、また、延伸工程での温度制御も容易になる。

【0034】第2凝固浴中での延伸倍率は、1.2倍よりも低くすると、均一に配向した繊維が得られなくなり、2.5倍よりも高くすると、単繊維切れが発生し易くなり、紡糸安定性が低下し、しかもその後の湿熱延伸工程での延伸性が悪化する。

【0035】第2凝固浴中での延伸工程後の湿熱延伸は、繊維の配向をさらに高めるためのものである。この湿熱延伸は、第2凝固浴中での延伸を終えた膨潤状態にある膨潤繊維束を水洗に付しながらの延伸、あるいは熱水中での延伸によって行われる。中でも、高生産性の観点から、熱水中での延伸を行うのが好ましい。なお、この湿熱延伸工程での延伸倍率を3倍よりも低くすると、繊維の配向の向上が十分でなくなる。

【0036】また、湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤繊維束の膨潤度を、70重量%以下にすることが好ましい。つまり、湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤繊維束の膨潤度が70重量%以下にある繊維は、表層部と繊維内部とが均一に配向していることを意味するものである。第1凝固浴中での凝固糸の製造の際の「凝固糸の引取り速度/ノズルからの紡糸原液の吐出線速度」を下げることによって、第1凝固浴中での凝固糸の凝固を均一なものにした後、これを第2凝固浴中にて延伸することにより、内部まで均一に配向することができる。これによって、湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤繊維束の膨潤度を70重量%以下とすることができる。

【0037】一方、第1凝固浴中での凝固糸の製造の際の「凝固糸の引取り速度/ノズルからの紡糸原液の吐出線速度」を高くすると、該第1凝固浴中での凝固糸の凝固と延伸とが同時に起こる。そのため、第1凝固浴中での凝固糸の凝固が不均一になる。従って、これを第2凝固浴中で延伸する工程を採っても、湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤繊維束は膨潤度の高いものになってしまう、繊維内部まで均一に配向した繊維にはならない。

【0038】乾燥前の膨潤状態にある繊維束の膨潤度は、膨潤状態にある繊維束の付着液を遠心分離機(3000rpm、15分)によって除去した後の重量 w と、これを105℃×2時間の熱風乾燥機で乾燥した後の重量 w_0 とにより、膨潤度(重量%) = $(w - w_0) \times 100 / w_0$ によって求めた数値である。

【0039】湿熱延伸を行った後の繊維束に対する添油処理に用いられる工程油剤としては、例えば、シリコン系油剤、芳香族エステル系油剤、ポリエーテル系油剤を用いることができる。この工程油剤は、1.0~2.5重量%の濃度に調製された後、使用される。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。本実施例における各測定は、以下の方法によって行った。

(含液率) まず、炭素繊維前駆体繊維束に付着している工程油剤を、100℃の沸水中で十分洗浄することによ

り落とし、これを乾燥機中で105℃×2時間乾燥させて、絶乾された状態の繊維束とした。この時の繊維束の絶乾重量 $W0$ を計測した。ついで、この繊維束を20℃の蒸留水中に無張力状態で1時間以上浸漬して、繊維束に水を含ませた。この含水状態の繊維束を、ニップロー装置を用いて、200kPaの圧力をかけながら、引き取り速度10m/分で圧搾脱水した。圧搾脱水した後の繊維束重量 WT を計測した。繊維束の絶乾重量 $W0$ と圧搾脱水した後の繊維束重量 WT とから、次式を用いて炭素繊維前駆体繊維束の含液率 HW を算出した。

$$HW(\text{重量}\%) = (WT - W0) / W0 \times 100$$

【0041】(断面形状) 内径1mmの塩化ビニル樹脂製のチューブ内に測定用のアクリロニトリル系重合体の繊維束を通した後、これをナイフで輪切りにして試料を準備した。ついで、該試料をアクリロニトリル系重合体の繊維断面が上を向くようにしてSEM試料台に接着し、さらにAuを約10nmの厚さにスパッタリングしてから、PHILIPS社製XL20走査型電子顕微鏡により、加速電圧7.00kV、作動距離31mmの条件で繊維断面を観察し、単繊維の繊維断面の長径および短径を測定し、長径÷短径で長径/短径比を求めた。

【0042】(交絡度) 乾燥状態にある炭素繊維前駆体の繊維束を用意し、垂下装置の上部に該繊維束を取り付け、上部つかみ部から下方1mにおもりを取り付け下げた。ここで用いたおもり荷重は、デニール数の1/5のグラム数とした。該繊維束の上部つかみから1cm下部の点に該繊維束を2分割するようにフックを挿入し、2cm/Sの速度でフックを下降させた。フックが該繊維束の絡みによって停止した点までのフックの下降距離 L (mm)を求め、次式によって交絡度を算出した。尚、試験回数は $N=50$ とし、その平均値の小数点1桁まで求めた。

$$\text{交絡度} = 1000 / L$$

ここで用いるフックは、直径が0.5mm~1.0mmの針状で、表面が滑らかに仕上げ処理をしたものである。

(臆形状) 乾燥状態にある炭素繊維前駆体の繊維束をスライドガラスに貼り付け、レーザーテック株式会社製のレーザー顕微鏡VL2000を用い、繊維軸方向に対して垂直方向に Ra 、 Ry 、 S を測定した。

(水分率) ウエット状態にある炭素繊維前駆体の繊維束の重量 w と、これを105℃×2時間の熱風乾燥機で乾燥した後の重量 w_0 とにより、水分率(重量%) = $(w - w_0) \times 100 / w_0$ によって測定した。

【0043】また、得られた炭素繊維束の評価方法は、以下の通りである。

(樹脂含浸性) 炭素繊維束を約20cm切り取り、グリシジルエーテル中に約3cm浸し15分間放置した。グリシジルエーテル中から取り出した後3分間放置し、下から3.5cmのところ切り落とし、残った炭素繊維

束の長さ、重量を測定した。炭素繊維束の目付けから吸い上げたグリシジルエーテルの重量割合を算出し、樹脂含浸性の指標とした。

（開織性）炭素繊維束を0.06g/単繊維の張力下、走行速度1m/分で金属ロール上を走行させた際のトウ幅を測定し開織性の指標とした。

【0044】（ストランド強度）JIS R 7601に記載された試験法に準拠し測定した。

（カバーリング性（被覆率））炭素繊維束を経糸および緯糸に用いて製織し、目付が200g/m²の平織のクロス10を製造した。このクロスについて、画像処理センサー（CV-100：（株）キーエンス製）を使用して開口率（クロス単位面積内の経糸も緯糸も存在しない部分の割合）を求め、100から引いて被覆率を求めた。

【0045】【実施例1】アクリロニトリル、アクリル酸メチルおよびメタクリル酸を、過硫酸アンモニウム・亜硫酸水素アンモニウムおよび硫酸鉄の存在下、水系懸濁重合により共重合し、アクリロニトリル単位/アクリル酸メチル単位/メタクリル酸単位=95/4/1（重量比）からなるアクリロニトリル系重合体を得た。このアクリロニトリル系重合体をジメチルアセトアミドに溶解し、21重量%の紡糸原液を調製した。

【0046】この紡糸原液を孔数3000、孔径75μmの紡糸口金を通して、濃度60重量%、温度30℃のジメチルアセトアミド水溶液からなる第1凝固浴中に吐出させて凝固糸にし、第1凝固浴中からこの凝固糸を、紡糸原液の吐出線速度の0.8倍の引き取り速度で引き取った。この凝固糸を引き続き濃度60重量%、温度30℃のジメチルアセトアミド水溶液からなる第2凝固浴に導き、浴中にて2.0倍に延伸した。

【0047】について、この繊維束に対して水洗と同時に4倍の延伸を行い、これに1.5重量%に調製したアミノシリコン系油剤を添油した。この繊維束を熱ロールを用いて乾燥し、スチーム延伸機にて2.0倍に延伸した。その後、タッチロールにて繊維束の水分率を調整し、この繊維束に繊維当たり5重量%の水分を含有させた。ついで、この繊維束を、エア圧405kPaのエアによって、交絡処理し、ワインダーで巻き取ることにより、単繊維繊度1.1d texのアクリロニトリル系繊維束を得た。得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。

【0048】得られたアクリロニトリル系繊維束を空気中230～260℃の熱風循環式耐炎化炉にて50分間処理し耐炎化繊維束となし、ついで耐炎繊維束を窒素雰囲気中下で最高温度780℃にて1.5分間処理し、さらに同雰囲気下で最高温度が1300℃の高温熱処理炉にて約1.5分処理した後、重炭酸水素アンモニウム水溶液中で0.4Amin/mで電解処理を施し、炭素繊維束を得た。この炭素繊維束の樹脂含浸性、開織性、ス

トランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。

【0049】【実施例2】第1凝固浴および第2凝固浴のジメチルアセトアミド濃度を50重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度1.1d texのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0050】得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開織性、ストランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。

【0051】【実施例3】第1凝固浴および第2凝固浴のジメチルアセトアミド濃度を65重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度1.1d texのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0052】得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開織性、ストランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。

【0053】【実施例4】第2凝固浴における延伸倍率を2.5倍に変更し、スチーム延伸機による延伸倍率を1.6倍に変更した以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度1.1d texのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0054】得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開織性、ストランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。

【0055】【実施例5】第2凝固浴における延伸倍率を1.2倍に変更した以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度1.1d texのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0056】得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開織性、ストランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。

【0057】【比較例1】第1凝固浴および第2凝固浴のジメチルアセトアミド濃度を70重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして、単繊維繊度1.1d texのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0058】得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル

系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開繊性、ストランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。含液率が40%未満のアクリロニトリル系繊維束から得られた炭素繊維束は、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性に劣っていた。

【0059】[比較例2] 第1凝固浴および第2凝固浴のジメチルアセトアミド濃度を40重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして、単繊維繊度1.1dte xのアクリロニトリル系繊維束を得た。

*10 【表1】

		含液率 (重量%)	断面形状 (長径/短径)	交絡度 (ヶ/m)	皺形状		
					Ra(μm)	Ry(μm)	S(μm)
実施例	1	52.25	1.32	12	0.05	0.33	0.55
	2	58.18	1.51	11	0.08	0.35	0.68
	3	46.56	1.23	12	0.04	0.32	0.53
	4	49.56	1.32	13	0.08	0.40	0.70
	5	44.72	1.32	12	0.03	0.29	0.58
比較例	1	30.29	1.02	3	0.02	0.05	0.18
	2	64.85	1.72	15	0.12	0.65	0.80

【0062】

※ ※【表2】

		樹脂含浸性 (%)	開繊性 (mm)	ストランド強度 (kg/mm ²)	被覆率 (%)	工程通過性
実施例	1	4.76	2.5	430	97.7	問題なし
	2	5.10	2.7	400	98.2	問題なし
	3	3.80	2.1	450	95.5	問題なし
	4	4.50	2.4	410	96.8	問題なし
	5	4.46	2.3	450	96.7	問題なし
比較例	1	1.32	1.4	430	87.5	問題なし
	2	7.22	3.2	320	98.8	不良

【0063】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、複数のアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる炭素繊維前駆体繊維束であって、上述の方法によって算出された含液率HWが、40重量%以上60重量%未満であるので、バルキー性が向上し、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性に優れた炭素繊維束を得ることができる。

【0064】また、繊維束の単繊維表面の中心線平均粗さ(Ra)が、0.01μm以上であれば、これから得られる炭素繊維束のバルキー性がさらに向上し、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性がさらによくなる。また、繊維束の単繊維表面の最大高さ(Ry)が、0.1μm以上であれば、これから得られる炭素繊維束のバルキー性がさらに向上し、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性がさらによくなる。また、繊維束の単繊維表面に繊維束の長

*【0060】得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開繊性、ストランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。含液率が60%以上のアクリロニトリル系繊維束から得られた炭素繊維束は、集束性が悪く工程通過性に劣っていた。

【0061】

手方向に延びる複数の皺を有し、局部山頂の間隔(S)が0.2μm以上1.0μm以下であれば、良好な焼成工程通過性を維持しつつ、得られる炭素繊維束の樹脂含浸性、開繊性、およびクロスにした際のカバーリング性がさらに向上する。

【0065】また、繊維束の水分率が、15重量%以下であれば、繊維束の単繊維が交絡しやすくなり、焼成工程通過性がさらに向上する。また、繊維束を構成する単繊維の数が、12000本以下であれば、紡糸速度を上げることができる。また、均一な交絡を与える事ができ、その結果焼成工程通過性が向上する。また、繊維束の交絡度が、5ヶ/m~20ヶ/mの範囲であれば、良好な焼成工程通過性を維持しつつ、得られる炭素繊維束の樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性がさらに向上する。

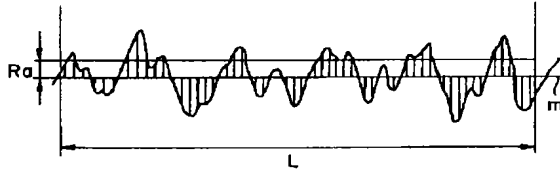
【図面の簡単な説明】

【図1】 中心線平均粗さ(Ra)を説明するための炭

素繊維前駆体繊維束の単繊維の表面の断面図である。

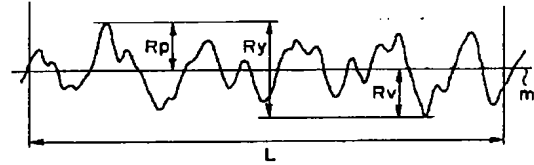
【図2】 最大高さ (R_y) を説明するための炭素繊維前駆体繊維束の単繊維の表面の断面図である。 *

【図1】

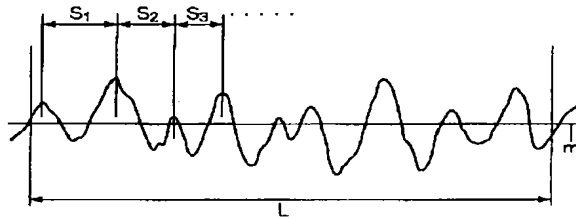


* 【図3】 局部山頂の間隔 (S) を説明するための炭素繊維前駆体繊維束の単繊維の表面の断面図である。

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 誉富
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

Fターム(参考) 4L035 DD08 EE05 FF01 MB00

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第5区分
 【発行日】平成18年6月8日(2006.6.8)

【公開番号】特開2002-13022(P2002-13022A)
 【公開日】平成14年1月18日(2002.1.18)
 【出願番号】特願2000-190150(P2000-190150)
 【国際特許分類】

D 0 1 F 6/18 (2006.01)

【F I】

D 0 1 F 6/18 E

【手続補正書】

【提出日】平成18年4月17日(2006.4.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる炭素繊維前駆体繊維束であって、下記の方法によって算出された含液率HWが、40質量%以上60質量%未満であることを特徴とする炭素繊維前駆体繊維束。

(含液率算出方法) 工程油剤を落とし、かつ絶乾された状態の繊維束の絶乾質量W0と、この繊維束を20℃の蒸留水中に無張力状態で1時間以上浸漬し、ついで200kPaの圧力で圧搾脱水した後の繊維束質量WTとから、次式を用いて含液率HWを算出する。

$$HW(\text{質量}\%) = (WT - W0) / W0 \times 100$$

【請求項2】 繊維束中の単繊維の表面の中心線平均粗さ(Ra)が、0.01μm以上であることを特徴とする請求項1記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項3】 以下の(1)～(5)を順に行う炭素繊維前駆体繊維束の製造方法。

(1) アクリロニトリル系重合体の有機溶剤溶液からなる紡糸原液を紡糸口金を通して、有機溶剤の濃度50～70質量%、温度30～50℃の有機溶剤水溶液からなる第1凝固浴中に吐出させて凝固糸にする

(2) 第1凝固浴中からこの凝固糸を、紡糸原液の吐出線速度の0.8倍以下の引取り速度で引き取る

(3) この凝固糸を、有機溶剤の濃度50～70質量%、温度30～50℃の有機溶剤水溶液からなる第2凝固浴中にて1.2～2.5倍に延伸する

(4) 第2凝固浴中での延伸を終えた膨潤状態にある繊維束に対して3倍以上の湿熱延伸を行う

(5) この繊維束に対して工程油剤の添油処理を行った後、この繊維束を乾燥し、さらにスチーム延伸機で2～4倍に延伸する

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、繊維強化複合材料の強化材として使用される炭素繊維束の製造に適したアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる炭素繊維前駆体繊維束に関する。

【0002】

【従来の技術】

繊維強化複合材料には、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維等が使用されている。中

でも、炭素繊維は、比強度、比弾性率、耐熱性、耐薬品性等に優れ、航空機用途、ゴルフシャフト、釣り竿等のスポーツ用途、一般産業用途の繊維強化複合材料の強化材として使用されている。このような繊維強化複合材料は、例えば、以下のようにして製造される。

【0003】

まず、複数のポリアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる前駆体繊維束を、焼成工程（耐炎化工程）にて空気などの酸化性気体中、200～300℃の温度で焼成して耐炎繊維束を得る。次いで、炭素化工程にて、不活性雰囲気中、300～2000℃の温度で耐炎繊維束を炭素化して炭素繊維束を得る。そして、この炭素繊維束を、必要に応じて織物（クロス）等に加工した後、これに合成樹脂を含浸させ、所定形状に成形することにより繊維強化複合材料を得る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

繊維強化複合材料の強化材として使用される炭素繊維束には、合成樹脂が含浸しやすい性質（樹脂含浸性）が要求される。また、このような炭素繊維束からなるクロスは、合成樹脂の含浸の際に樹脂のボイドが発生しないように、できるだけ目開きの少ないクロスとする必要があり、製織中または製織後に何らかの開繊処理が施される。そのため、炭素繊維束には、開繊しやすい性質（開繊性）が要求される。また、炭素繊維のクロスには、機能の他にも外觀風合いの良さが求められることから、カバーリング性が必要とされている。

【0005】

このような樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性を同時に満足するには、炭素繊維束には嵩高さ（バルキー性）が必要とされる。そして、樹脂含浸性、開繊性およびカバーリング性のさらなる向上を目的として、炭素繊維束のバルキー性のさらなる向上が求められていた。

【0006】

よって、本発明の目的は、バルキー性が向上し、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性に優れた炭素繊維束を得ることができる炭素繊維前駆体繊維束を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、複数のアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる炭素繊維前駆体繊維束であって、後述の方法によって算出された含液率HWが、40質量%以上60質量%未満であることを特徴とする。

【0008】

また、繊維束中の単繊維の表面の中心線平均粗さ（Ra）は、0.01μm以上であることが望ましい。また、繊維束中の単繊維の表面の最大高さ（Ry）は、0.1μm以上であることが望ましい。また、繊維束中の単繊維の表面に長手方向に沿った複数の皺を有し、隣り合う局部山頂の間隔（S）が、0.2μm以上1.0μm以下であることが望ましい。

【0009】

また、繊維束の水分率は、15質量%以下であることが望ましい。また、繊維束を構成する単繊維の数は、12000本以下であることが望ましい。また、繊維束の交絡度は、5ヶ/m～20ヶ/mの範囲であることが望ましい。

さらに、本発明の炭素繊維前駆体繊維束の製造方法は、以下の（1）～（5）を順に行うことを特徴とする。

（1）アクリロニトリル系重合体の有機溶剤溶液からなる紡糸原液を紡糸口金を通して、有機溶剤の濃度50～70質量%、温度30～50℃の有機溶剤水溶液からなる第1凝固浴中に吐出させて凝固糸にする

（2）第1凝固浴中からこの凝固糸を、紡糸原液の吐出線速度の0.8倍以下の引取り速

度で引き取る

(3) この凝固糸を、有機溶剤の濃度50～70質量%、温度30～50℃の有機溶剤水溶液からなる第2凝固浴中にて1.2～2.5倍に延伸する

(4) 第2凝固浴中での延伸を終えた膨潤状態にある繊維束に対して3倍以上の湿熱延伸を行う

(5) この繊維束に対して工程油剤の添油処理を行った後、この繊維束を乾燥し、さらにスチーム延伸機で2～4倍に延伸する

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、複数のアクリロニトリル系重合体の単繊維を束ねたトウである。アクリロニトリル系重合体としては、アクリロニトリル単位を95質量%以上含有する重合体が、該炭素繊維前駆体繊維束を焼成して得られる炭素繊維束の強度発現性の面で好ましい。アクリロニトリル系重合体は、アクリロニトリルと、必要に応じてこれと共重合しうる単量体とを、水溶液中におけるレドックス重合、不均一系における懸濁重合、分散剤を使用した乳化重合などによって、重合させて得ることができる。

【0011】

アクリロニトリルと共重合しうる単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類；（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸等の酸類およびそれらの塩類；マレイン酸イミド、フェニルマレイミド、（メタ）アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル；スチレンスルホン酸ソーダ、アリルスルホン酸ソーダ、 β -スチレンスルホン酸ソーダ、メタアリルスルホン酸ソーダ等のスルホン基を含む重合性不飽和単量体；2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン等のピリジン基を含む重合性不飽和単量体等が挙げられる。

【0012】

本発明の炭素繊維前駆体繊維束の含液率は、40質量%以上60質量%未満であり、好ましくは、42質量%以上55質量%未満であり、より好ましくは44質量%以上53質量%未満である。含液率がこの範囲内にあれば、得られる炭素繊維束のバルキー性の向上と前駆体繊維の焼成工程通過性とを同時に満足することができる。含液率が40質量%未満では、得られる炭素繊維束のバルキー性が不十分となり、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性が悪くなる。含液率が60質量%以上では、繊維束の集束性が低下し焼成工程での工程通過性が悪化する。

【0013】

ここで、炭素繊維前駆体繊維束の含液率は、以下のようにして算出される。まず、炭素繊維前駆体繊維束に付着している工程油剤を、100℃の沸水、もしくは室温下でメチルエチルケトン（MEK）で十分に洗い落とし、これを乾燥機を用いて105℃で2時間乾燥させて、絶乾された状態の繊維束とする。この時の繊維束の絶乾質量W0を計測する。ここで、工程油剤とは、炭素繊維前駆体繊維束を製造する際に使用される油剤であり、工程油剤としては、シリコン系油剤、芳香族エステル系油剤、ポリエーテル系油剤等が挙げられる。

【0014】

ついで、この繊維束を20℃の蒸留水中に無張力状態で1時間以上浸漬して、繊維束に水を含ませる。この含水状態の繊維束を、ニップローラ装置を用いて、200kPa压力下で引き取り速度10m/minで圧搾脱水する。圧搾脱水した後の繊維束質量WTを計測する。繊維束の絶乾質量W0と圧搾脱水した後の繊維束質量WTとから、次式を用いて炭素繊維前駆体繊維束の含液率HWを算出する。

$$HW（質量\%）=（WT-W0）/W0 \times 100$$

【0015】

本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、その単繊維表面に繊維束の長手方向に延びる複数の皺を有していることが好ましい。このような皺の存在により、本発明の炭素繊維前駆体繊維束から得られる炭素繊維束は、良好なバルキー性を有するようになる。このような皺の深さは、以下の中心線平均粗さ（Ra）および最大高さ（Ry）によって規定される。

【0016】

本発明の炭素繊維前駆体繊維束の単繊維表面の中心線平均粗さ（Ra）は、好ましくは0.01 μ m以上であり、より好ましくは0.02～0.5 μ mであり、さらに好ましくは0.03～0.1 μ mである。中心線平均粗さ（Ra）が0.01 μ m未満では、得られる炭素繊維束のバルキー性が不十分となり、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性が悪くなる。一方、中心線平均粗さ（Ra）が大きくなりすぎると、前駆体繊維束の表面積が増加して静電気が発生し易くなり、前駆体繊維束の集束性を低下させ、焼成工程において前駆体繊維束がばらけやすくなり、焼成工程通過性が悪くなるおそれがある。また、得られる炭素繊維束のストランド強度が低下する傾向にある。

【0017】

ここで、中心線平均粗さ（Ra）とは、図1に示すように、粗さ曲線からその中心線mの方向に基準長さLだけ抜き取り、この抜き取り部分の中心線mから測定曲線までの偏差の絶対値を合計し、平均した値である。中心線平均粗さ（Ra）は、レーザー顕微鏡を用いることによって測定される。

【0018】

本発明の炭素繊維前駆体繊維束の表面の最大高さ（Ry）は、好ましくは0.1 μ m以上であり、より好ましくは0.15～0.4 μ mであり、さらに好ましくは0.2～0.35 μ mである。最大高さ（Ry）が0.1 μ m未満では、得られる炭素繊維束のバルキー性が不十分となり、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性が悪くなる。一方、最大高さ（Ry）が大きくなりすぎると、前駆体繊維束の表面積が増加して静電気が発生し易くなり、前駆体繊維束の集束性を低下させ、焼成工程において前駆体繊維束がばらけやすくなり、焼成工程通過性が悪くなるおそれがある。また、得られる炭素繊維束のストランド強度が低下する傾向にある。

【0019】

ここで、最大高さ（Ry）とは、図2に示すように、粗さ曲線からその中心線mの方向に基準長さLだけ抜き取り、この抜き取り部分の山頂線および谷底線と中心線mとの間隔の合計値である。最大高さ（Ry）は、レーザー顕微鏡を用いることによって測定される。

【0020】

また、これら皺の間隔を規定するパラメータである、局部山頂の間隔（S）は、好ましくは0.2～1.0 μ mであり、より好ましくは0.3～0.8 μ mであり、さらに好ましくは0.4～0.7 μ mである。局部山頂の間隔（S）が0.2 μ m未満では、得られる炭素繊維束のバルキー性が不十分となり、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性が悪くなる。一方、局部山頂の間隔（S）が1.0 μ mを超えると、前駆体繊維束の表面積が増加して静電気が発生し易くなり、前駆体繊維束の集束性を低下させ、焼成工程において前駆体繊維束がばらけやすくなり、焼成工程通過性が悪くなるおそれがある。また、得られる炭素繊維束のストランド強度が低下する傾向にある。

【0021】

ここで、局部山頂の間隔（S）とは、図3に示すように、粗さ曲線からその中心線mの方向に基準長さLだけ抜き取り、この抜き取り部分の隣り合う局部山頂間の間隔S1、S2、S3、・・・の平均値Sである。局部山頂の間隔（S）は、レーザー顕微鏡を用いることによって測定される。

【0022】

また、本発明の炭素繊維前駆体繊維束の水分率は、好ましくは15質量%以下であり、より好ましくは、10質量%以下であり、さらに好ましくは、3～5質量%である。水分率が15質量%を超えると、前駆体繊維束にエアを吹き付け交絡を施した際に、単繊維が

交絡しにくくなり、その結果、前駆体繊維束がばらけやすくなって焼成工程通過性が悪くなる。

【0023】

ここで、水分率は、ウェット状態にある繊維束の質量 w と、これを $105^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間の熱風乾燥機で乾燥した後の質量 w_0 とにより、水分率(質量%) = $(w - w_0) \times 100 / w_0$ によって求めた数値である。

【0024】

また、本発明の炭素繊維前駆体繊維束を構成するアクリロニトリル系重合体の単繊維の数は、好ましくは、12000本以下であり、より好ましくは6000本以下であり、さらに好ましくは3000本以下である。単繊維の数が12000本を超えると、トウハンドリングおよびトウボリュームが増加し、乾燥負荷が増大することから、紡糸速度を上げることができなくなる。また、均一な交絡を与える事が困難となり、その結果焼成工程での通過性が悪化する。

【0025】

また、本発明の炭素繊維前駆体繊維束の交絡度は、好ましくは5~20ヶ/mの範囲であり、より好ましくは10~14ヶ/mの範囲である。交絡度が5ヶ/m未満では、前駆体繊維束がばらけやすくなり、焼成工程通過性が悪くなる。交絡度が20ヶ/mを超えると、得られる炭素繊維束のバルキー性が不十分となり、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性が悪くなる。

【0026】

ここで、炭素繊維前駆体繊維束の交絡度とは、繊維束中の1本の単繊維が隣接する他の単繊維と1mの間に何回交絡しているかを示すパラメータである。交絡度は、フックドロップ法により測定される。

【0027】

次に、本発明の炭素繊維前駆体繊維束の製造方法について説明する。本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、アクリロニトリル系重合体の有機溶剤溶液からなる紡糸原液を、紡糸口金を通して、有機溶剤の濃度50~70質量%、温度30~50℃の有機溶剤水溶液からなる第1凝固浴中に吐出させて凝固糸にするとともに、該第1凝固浴中からこの凝固糸を、紡糸原液の吐出線速度の0.8倍以下の引取り速度で引き取る。ついで、この凝固糸を、有機溶剤の濃度50~70質量%、温度30~50℃の有機溶剤水溶液からなる第2凝固浴中にて1.2~2.5倍に延伸する。

【0028】

続いて、第2凝固浴中での延伸を終えた膨潤状態にある繊維束に対して3倍以上の湿熱延伸を行う。ついで、この繊維束に対して工程油剤の添油処理を行った後、この繊維束を乾燥し、さらにスチーム延伸機で2~4倍に延伸する。この繊維束に対して、タッチロールで水分率の調整を行い、続いて、この糸にエアを吹き付けて交絡を施し、炭素繊維前駆体繊維束を得る。

【0029】

紡糸原液に使用するアクリロニトリル系重合体に対する有機溶剤としては、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。中でも、ジメチルアセトアミドは、溶剤の加水分解による性状の悪化が少なく、良好な紡糸性を与えるので、好適に用いられる。

【0028】

続いて、第2凝固浴中での延伸を終えた膨潤状態にある繊維束に対して3倍以上の湿熱延伸を行う。ついで、この繊維束に対して工程油剤の添油処理を行った後、この繊維束を乾燥し、さらにスチーム延伸機で2~4倍に延伸する。この繊維束に対して、タッチロールで水分率の調整を行い、続いて、この糸にエアを吹き付けて交絡を施し、炭素繊維前駆体繊維束を得る。

【0029】

紡糸原液に使用するアクリロニトリル系重合体に対する有機溶剤としては、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。中でも、ジメチルアセトアミドは、溶剤の加水分解による性状の悪化が少なく、良好な紡糸性を与えるので、好適に用いられる。

【0030】

ここで、第1凝固浴と第2凝固浴の有機溶剤の濃度を同じにする、第1凝固浴と第2凝固浴の温度を同じにする、さらには紡糸原液の有機溶剤と第1凝固浴に用いる有機溶剤と第2凝固浴に用いる有機溶剤とを同じものにする等の手段を採ることにより、第1凝固浴および第2凝固浴の調製が容易となり、しかも溶剤回収上でのメリットも生ずる。

【0031】

紡糸原液を押し出すための紡糸口金には、アクリロニトリル系重合体の単繊維の一般的な太さである、1.0デニール（1.1dTex）程度のアクリロニトリル系重合体の単繊維を製造する際の孔径、すなわち15～100 μ mの孔径のノズル孔を有する紡糸口金を使用できる。「凝固糸の引取り速度／ノズルからの紡糸原液の吐出線速度」は、0.8倍以下とされることにより、良好な紡糸性を維持することができる。

【0032】

このような炭素繊維前駆体繊維束の製造方法においては、第1凝固浴から引き上げた凝固糸は、該凝固糸が含有する液体中の有機溶剤の濃度が、該第1凝固浴における有機溶剤の濃度を超えているので、凝固糸の表面だけが凝固した半凝固状態にある凝固糸になり、次工程の第2凝固浴中での延伸性が良好な凝固糸になる。

【0033】

また、第1凝固浴から引き出した凝固液を含んだままの膨潤状態にある凝固糸は、空气中で延伸することも可能であるが、この凝固糸を上記方法のように第2凝固浴中で延伸する手段を採ることにより、凝固糸の凝固を促進させることができ、また、延伸工程での温度制御も容易になる。

【0034】

第2凝固浴中での延伸倍率は、1.2倍よりも低くすると、均一に配向した繊維が得られなくなり、2.5倍よりも高くすると、単繊維切れが発生し易くなり、紡糸安定性が低下し、しかもその後の湿熱延伸工程での延伸性が悪化する。

【0035】

第2凝固浴中での延伸工程後の湿熱延伸は、繊維の配向をさらに高めるためのものである。この湿熱延伸は、第2凝固浴中での延伸を終えた膨潤状態にある膨潤繊維束を水洗に付しながらの延伸、あるいは熱水中での延伸によって行われる。中でも、高生産性の観点から、熱水中での延伸を行うのが好ましい。なお、この湿熱延伸工程での延伸倍率を3倍よりも低くすると、繊維の配向の向上が十分でなくなる。

【0036】

また、湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤繊維束の膨潤度を、70質量%以下にすることが好ましい。つまり、湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤繊維束の膨潤度が70質量%以下にある繊維は、表層部と繊維内部とが均一に配向していることを意味するものである。第1凝固浴中での凝固糸の製造の際の「凝固糸の引取り速度／ノズルからの紡糸原液の吐出線速度」を下げることによって、第1凝固浴中での凝固糸の凝固を均一なものにした後、これを第2凝固浴中にて延伸することにより、内部まで均一に配向することができる。これによって、湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤繊維束の膨潤度を70質量%以下とすることができる。

【0037】

一方、第1凝固浴中での凝固糸の製造の際の「凝固糸の引取り速度／ノズルからの紡糸原液の吐出線速度」を高くすると、該第1凝固浴中での凝固糸の凝固と延伸とが同時に起こる。そのため、第1凝固浴中での凝固糸の凝固が不均一になる。従って、これを第2凝固浴中で延伸する工程を採っても、湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤繊維束は膨潤度の高いものになってしまい、繊維内部まで均一に配向した繊維にはならない。

【0038】

乾燥前の膨潤状態にある繊維束の膨潤度は、膨潤状態にある繊維束の付着液を遠心分離機（3000rpm、15分）によって除去した後の質量 w と、これを105℃×2時間の熱風乾燥機で乾燥した後の質量 w_0 とにより、膨潤度（質量％）＝ $(w - w_0) \times 100 / w_0$ によって求めた数値である。

【0039】

湿熱延伸を行った後の繊維束に対する添油処理に用いられる工程油剤としては、例えば、シリコン系油剤、芳香族エステル系油剤、ポリエーテル系油剤を用いることができる。この工程油剤は、1.0～2.5質量％の濃度に調製された後、使用される。

【0040】

【実施例】

以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。本実施例における各測定は、以下の方法によって行った。

（含液率）まず、炭素繊維前駆体繊維束に付着している工程油剤を、100℃の沸水中で十分洗浄することにより落とし、これを乾燥機中で105℃×2時間乾燥させて、絶乾された状態の繊維束とした。この時の繊維束の絶乾質量 W_0 を計測した。ついで、この繊維束を20℃の蒸留水中に無張力状態で1時間以上浸漬して、繊維束に水を含ませた。この含水状態の繊維束を、ニップローラ装置を用いて、200kPaの圧力をかけながら、引き取り速度10m/分で圧搾脱水した。圧搾脱水した後の繊維束質量 W_T を計測した。繊維束の絶乾質量 W_0 と圧搾脱水した後の繊維束質量 W_T とから、次式を用いて炭素繊維前駆体繊維束の含液率 HW を算出した。

$$HW（質量％）＝（W_T - W_0）／W_0 \times 100$$

【0041】

（断面形状）内径1mmの塩化ビニル樹脂製のチューブ内に測定用のアクリロニトリル系重合体の繊維束を通した後、これをナイフで輪切りにして試料を準備した。ついで、該試料をアクリロニトリル系重合体の繊維断面が上を向くようにしてSEM試料台に接着し、さらにAuを約10nmの厚さにスパッタリングしてから、PHILIPS社製XL20走査型電子顕微鏡により、加速電圧7.00kV、作動距離31mmの条件で繊維断面を観察し、単繊維の繊維断面の長径および短径を測定し、長径÷短径で長径／短径比を求めた。

【0042】

（交絡度）乾燥状態にある炭素繊維前駆体の繊維束を用意し、垂下装置の上部に該繊維束を取り付け、上部つかみ部から下方1mにおもりを取り付け下げた。ここで用いたおもり荷重は、デニール数の1／5のグラム数とした。該繊維束の上部つかみから1cm下部の点に該繊維束を2分割するようにフックを挿入し、2cm/Sの速度でフックを下降させた。フックが該繊維束の絡みによって停止した点までのフックの下降距離 L （mm）を求め、次式によって交絡度を算出した。尚、試験回数は $N=50$ とし、その平均値の小数点1桁まで求めた。

$$\text{交絡度}＝1000／L$$

ここで用いるフックは、直径が0.5mm～1.0mmの針状で、表面が滑らかに仕上げ処理をしたものである。

（皺形状）乾燥状態にある炭素繊維前駆体の繊維束をスライドガラスに貼り付け、レーザーテック株式会社製のレーザー顕微鏡VL2000を用い、繊維軸方向に対して垂直方向に R_a 、 R_y 、 S を測定した。

（水分率）ウェット状態にある炭素繊維前駆体の繊維束の質量 w と、これを105℃×2時間の熱風乾燥機で乾燥した後の質量 w_0 とにより、水分率（質量％）＝ $(w - w_0) \times 100 / w_0$ によって測定した。

【0043】

また、得られた炭素繊維束の評価方法は、以下の通りである。

（樹脂含浸性）炭素繊維束を約20cm切り取り、グリシジルエーテル中に約3cm浸し

15分間放置した。グリシジルエーテル中から取り出した後3分間放置し、下から3.5 cmのところで切り落とし、残った炭素繊維束の長さ、質量を測定した。炭素繊維束の目付けから吸い上げたグリシジルエーテルの質量割合を算出し、樹脂含浸性の指標とした。

(開繊性) 炭素繊維束を0.06 g/単繊維の張力下、走行速度1 m/分で金属ロール上を走行させた際のトゥ幅を測定し開繊性の指標とした。

【0044】

(ストランド強度) J I S R 7601に記載された試験法に準拠し測定した。

(カバーリング性(被覆率)) 炭素繊維束を経糸および緯糸に用いて製織し、目付が200 g/m²の平織のクロスを製造した。このクロスについて、画像処理センサー(CV-100:(株)キーエンス製)を使用して開口率(クロス単位面積内の経糸も緯糸も存在しない部分の割合)を求め、100から引いて被覆率を求めた。

【0045】

[実施例1]

アクリロニトリル、アクリル酸メチルおよびメタクリル酸を、過硫酸アンモニウム-亜硫酸水素アンモニウムおよび硫酸鉄の存在下、水系懸濁重合により共重合し、アクリロニトリル単位/アクリル酸メチル単位/メタクリル酸単位=95/4/1(質量比)からなるアクリロニトリル系重合体を得た。このアクリロニトリル系重合体をジメチルアセトアミドに溶解し、21質量%の紡糸原液を調製した。

【0046】

この紡糸原液を孔数3000、孔径75 μmの紡糸口金を通して、濃度60質量%、温度30℃のジメチルアセトアミド水溶液からなる第1凝固浴中に吐出させて凝固糸にし、第1凝固浴中からこの凝固糸を、紡糸原液の吐出線速度の0.8倍の引取り速度で引き取った。この凝固糸を引き続き濃度60質量%、温度30℃のジメチルアセトアミド水溶液からなる第2凝固浴に導き、浴中にて2.0倍に延伸した。

【0047】

ついで、この繊維束に対して水洗と同時に4倍の延伸を行い、これに1.5質量%に調製したアミノシリコン系油剤を添油した。この繊維束を熱ロールを用いて乾燥し、スチーム延伸機にて2.0倍に延伸した。その後、タッチロールにて繊維束の水分率を調整し、この繊維束に繊維当たり5質量%の水分を含有させた。ついで、この繊維束を、エア圧405 kPaのエアによって、交絡処理し、ワインダーで巻き取ることにより、単繊維繊度1.1 d t e xのアクリロニトリル系繊維束を得た。得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。

【0048】

得られたアクリロニトリル系繊維束を空气中230~260℃の熱風循環式耐炎化炉にて50分間処理し耐炎化繊維束となし、ついで耐炎繊維束を窒素雰囲気中下で最高温度780℃にて1.5分間処理し、さらに同雰囲気下で最高温度が1300℃の高温熱処理炉にて約1.5分間処理した後、重炭酸水素アンモニウム水溶液中で0.4 A m i n/mで電解処理を施し、炭素繊維束を得た。この炭素繊維束の樹脂含浸性、開繊性、ストランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。

【0049】

[実施例2]

第1凝固浴および第2凝固浴のジメチルアセトアミド濃度を50質量%に変更した以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度1.1 d t e xのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0050】

得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開繊性、ストランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。

【0051】

[実施例 3]

第1凝固浴および第2凝固浴のジメチルアセトアミド濃度を65質量%に変更した以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度1.1 d t e xのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0052】

得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開繊性、ストランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。

【0053】

[実施例 4]

第2凝固浴中における延伸倍率を2.5倍に変更し、スチーム延伸機による延伸倍率を1.6倍に変更した以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度1.1 d t e xのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0054】

得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開繊性、ストランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。

【0055】

[実施例 5]

第2凝固浴中における延伸倍率を1.2倍に変更した以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度1.1 d t e xのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0056】

得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開繊性、ストランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。

【0057】

[比較例 1]

第1凝固浴および第2凝固浴のジメチルアセトアミド濃度を70質量%に変更した以外は、実施例1と同様にして、単繊維繊度1.1 d t e xのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0058】

得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開繊性、ストランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。含液率が40%未満のアクリロニトリル系繊維束から得られた炭素繊維束は、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性に劣っていた。

【0059】

[比較例 2]

第1凝固浴および第2凝固浴のジメチルアセトアミド濃度を40質量%に変更した以外は、実施例1と同様にして、単繊維繊度1.1 d t e xのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0060】

得られたアクリロニトリル系繊維束について、含液率、断面形状、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開繊性、ストランド強度およびクロスにした際の被覆率を評価した。結果を表2に示す。含液率が60%以上のアクリロニトリル系繊維束から得ら

れた炭素繊維束は、集束性が悪く工程通過性に劣っていた。

【0061】

【表1】

		含液率 (重量%)	断面形状 (長径/短径)	交絡度 (ヶ/m)	皺形状		
					Ra(μm)	Ry(μm)	S(μm)
実施例	1	52.25	1.32	12	0.05	0.33	0.55
	2	58.18	1.51	11	0.08	0.35	0.68
	3	46.56	1.23	12	0.04	0.32	0.53
	4	49.56	1.32	13	0.08	0.40	0.70
	5	44.72	1.32	12	0.03	0.29	0.58
比較例	1	30.29	1.02	3	0.02	0.05	0.18
	2	64.85	1.72	15	0.12	0.65	0.80

【0062】

【表2】

		樹脂含浸性 (%)	開繊性 (mm)	ストランド強度 (kg/mm ²)	被覆率 (%)	工程通過性
実施例	1	4.76	2.5	430	97.7	問題なし
	2	5.10	2.7	400	98.2	問題なし
	3	3.60	2.1	450	95.5	問題なし
	4	4.50	2.4	410	96.8	問題なし
	5	4.46	2.3	450	96.7	問題なし
比較例	1	1.32	1.4	430	87.5	問題なし
	2	7.22	3.2	320	99.8	不良

【0063】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、複数のアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる炭素繊維前駆体繊維束であって、上述の方法によって算出された含液率HWが、40質量%以上60質量%未満であるので、バルキー性が向上し、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性に優れた炭素繊維束を得ることができる。

【0064】

また、繊維束の単繊維表面の中心線平均粗さ(Ra)が、0.01 μm 以上であれば、これから得られる炭素繊維束のバルキー性がさらに向上し、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性がさらによくなる。また、繊維束の単繊維表面の最大高さ(Ry)が、0.1 μm 以上であれば、これから得られる炭素繊維束のバルキー性がさらに向上し、樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性がさらによくなる。また、繊維束の単繊維表面に繊維束の長手方向に延びる複数の皺を有し、局部山頂の間

隔 (S) が $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であれば、良好な焼成工程通過性を維持しつつ、得られる炭素繊維束の樹脂含浸性、開繊性、およびクロスにした際のカバーリング性がさらに向上する。

【0065】

また、繊維束の水分率が、15質量%以下であれば、繊維束の単繊維が交絡しやすくなり、焼成工程通過性がさらに向上する。また、繊維束を構成する単繊維の数が、1200本以下であれば、紡糸速度を上げることができる。また、均一な交絡を与える事ができ、その結果焼成工程通過性が向上する。また、繊維束の交絡度が、5ヶ/m~20ヶ/mの範囲であれば、良好な焼成工程通過性を維持しつつ、得られる炭素繊維束の樹脂含浸性、開繊性およびクロスにした際のカバーリング性がさらに向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 中心線平均粗さ (Ra) を説明するための炭素繊維前駆体繊維束の単繊維の表面の断面図である。

【図2】 最大高さ (Ry) を説明するための炭素繊維前駆体繊維束の単繊維の表面の断面図である。

【図3】 局部山頂の間隔 (S) を説明するための炭素繊維前駆体繊維束の単繊維の表面の断面図である。